Ueber das

β-Succinylphenylhydrazid

oder das

1-Phenyl-3,6-Orthopiperazon.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Rudolf Hermens

aus Aachen.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1893.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Einleitung.

Lässt man auf zweibasische Säuren bezw. deren Chloride, Ester oder Anhydride Phenylhydrazin einwirken, so können, je nach den Mengenverhältnissen der beiden Agentien, vier verschiedene Körper resultiren.

Zunächst kann 1 Molekül Phenylhydrazin mit einem Molekül der Säure in Reaction treten und einen Körper bilden, welcher noch eine Carboxylgruppe enthält, während die Hydroxylgruppe der zweiten Carboxylgruppe durch den einwerthigen Phenylhydrazinrest ersetzt ist:

$$R\begin{cases}CO.OH\\CO.NH—NH—C_6H_5.\end{cases}$$

Ganz in derselben Weise vermögen 2 Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül Säure in Reaction zu treten und einen Körper zu bilden, in welchem die beiden Hydroxyle durch denselben Phenylhydrazinrest $N_2H_2C_6H_5$ ersetzt sind, entsprechend dem Typus:

$$R\begin{cases}CO.NH—NH.C_6H_5\\CO.NH—NH.C_6H_5.\end{cases}$$

Es kann nun auch 1 Molekül Phenylhydrazin mit 1 Molekül Säure unter Ringschluss Körper bilden, in

welchen die beiden Hydroxyle entweder durch den Rest $=N-NH-C_6H_5$, oder durch den Rest $-NH$ / $-N-C_6H_5$ ersetzt sind, entsprechend folgenden Typen:

$$(\alpha)\quad R<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-NH-C_6H_5 \text{ und}$$

$$(\beta)\quad R<\begin{matrix}CO-NH\\ |\\CO-N-C_6H_5\end{matrix}.$$

Letzterem Körper isomer wäre eine Verbindung folgender Atomanordnung:

$$R<\begin{matrix}C(OH):N\\ |\\CO\ --\ N-C_6H_5\end{matrix}.$$

Welcher Formel die bis jetzt dargestellten β-Verbindungen entsprechen, ist einstweilen noch nicht festzustellen, wenngleich die erstere Formel wahrscheinlicher ist.

Von der Phtalsäure, der einfachsten zweibasischen aromatischen Säure, sind nun alle, obigen Typen entsprechende Körper dargestellt worden.

Die Phenylhydrazinphtalsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CO.NH-NH-C_6H_5\end{matrix}$$

wurde von Hötte[1] durch Kochen von 1 Molekül Phenylhydrazin und 1 Molekül Phtalsäureanhydrid und Benzol als eine aus Alkohol in schönen Blättchen krystallisirende, bei 163° schmelzende, Verbindung erhalten. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O+HNH-NH-C_6H_5=\begin{matrix}COOC\\ |\\C_6H_4\\ |\\CO.N_2H_2C_6H_5.\end{matrix}$$

Auch Pellizzari erhielt diesen Körper und beschrieb ihn unter dem Namen „l'acido fenilidrazinftalico“. Beim Kochen mit verdünnten Alkalien wird die Säure zersetzt

[1] Hötte J. pr. [2] 35.

unter Bildung von Phtalsäure und Phenylhydrazin. Beim Erhitzen des Körpers auf 170° zerfällt er in α-Phtalylphenylhydrazin und Wasser, entsprechend folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CO.NH\end{matrix}.NH.C_6H_5 = H_2O +$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.NH.C_6H_5.$$

Dieser Körper, das α-Phtalylphenylhydrazin, ist zuerst von M. Pickel[1] aus dem Phtalylchlorid und Phenylhydrazin dargestellt worden.

Unabhängig von einander haben später G. Pellizzari[2] und F. Just[3] das Phtalylphenylhydrazin aus Phtalimid und Phenylhydrazin dargestellt.

Hötte stellte das α-Phtalylphenylhydrazin dar durch 3—4stündiges Erhitzen von 1 Molekül Phenylhydrazin mit 1 Molekül Phtalsäureanhydrid und Alkohol auf 120°. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + H_2N-NH-C_6H_5 = H_2O +$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-NH-C_6H_5.$$

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 178°—179°.

Auch die β-Verbindung, das β-Phtalylphenylhydrazin, wurde von Hötte auf mehrfache Weise erhalten. Er erhielt den Körper sowohl beim Erhitzen von Anilidophtalyldiamid

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH-NH-C_6H_5\end{matrix}$$

unter Austritt von NH_3, wie auch beim Erhitzen von Dianilidophtalyldiamid unter Abspaltung von Phenylhydrazin, gemäss folgender Gleichungen:

---

[1] Ann. Chem. 232, 228.

[2] Gazz. 16, 205.

[3] Ber. 19, 1204.

$$C_6H<\begin{matrix}CO-NH-NH-C_6H_5\\CO\ .\ NH_2\end{matrix}=NH_3+$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\|\\CO-N-C_6H_5\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH.NH.C_6H_5\\CO.NH.NH.C_6H_5\end{matrix}=C_6H_5NH.NH_2+$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\|\\CO-NC_6H_5.\end{matrix}$$

Endlich erhielt er den Körper noch durch Erhitzen von 1 Molekül Phtalimid mit 1 Molekül Phenylhydrazin.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH+H_2N-NH-C_6H_5=$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH\\|\\CO.N.C_6H_5\end{matrix}+NH_3.$$

Pellizzari will diese β-Verbindung auch aus Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid erhalten haben, während Hötte dieselbe so nicht zu erhalten vermochte. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 210°.

Hötte stellte auch die vierten Körper, das Dianilidophtalyldiamid $C_6H_4(CO.N_2H_2C_6H_5)_2$, dar, indem er 1 Molekül Phtalsäureanhydrid und 2 Moleküle Phenylhydrazin 3—4 Stunden erhitzte. Ferner erhielt er diese Substanz durch Erhitzen von α-Phtalylphenylhydrazin mit 1 Molekül Phenylhydrazin. Die Verbindung wird leicht verseift und zerfällt beim Erhitzen auf 170° in β-Phtalylphenylhydrazin und Phenylhydrazin.

Es wurden nun auch obigen Verbindungen entsprechende Derivate von zweibasischen Säuren der Fettreihe dargestellt. Von der einfachsten zweibasischen Säure, der Oxalsäure, wurden das Oxalyldiphenylhydrazin und die Phenylhydrazin-Oxalsäure erhalten. $C_6H_5NH.NH-CO-COOH$.

Letztere Verbindung wurde dargestellt von Michael[1], indem er zu einer Lösung von Phenylhydrazin alkoholisches Natriumäthylat setzte und mit Diäthyloxalat erhitzte. Es entstand alsdann das Salz $NaC_8H_7N_2O_3$, aus welchem sich die Säure leicht abscheiden lässt. Diese bildet Prismen vom Schmelzpunkt 170°.

Das Oxalyldiphenylhydrazid

$$\begin{array}{l} CO.NH.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO.NH.NH.C_6H_5 \end{array}$$

stellte E. Fischer[2] dar, indem er Oxaläther mit Phenylhydrazin auf 110° erhitzte.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} HNH.NH.C_6H_5 \\ HNH.NH.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO.NH.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO\ NH.NH.C_6H_5 \end{array} + 2\ C_2H_5OH.$$

Dieser Körper schmilzt bei 278°.

Von der nächsthöhern Säure, der Malonsäure, sind vier Verbindungen bekannt, nämlich das Malonylphenylhydrazid

$$CH_2(CON_2H_2C_6H_5)_2,$$

das β-Malonylphenylhydrazid

$$CH_2\begin{array}{l} \diagup CONH \\ \diagdown CON-C_6H_5, \end{array}$$

die entsprechende α-Verbindung und endlich die Phenylhydrazinmalonsäure

$$CH_2\begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown CO.NH.NHC_6H_5. \end{array}$$

Freund und Goldsmith[3] stellten die erste Verbindung dar, indem sie Malonsäureamid mit Phenylhydrazin 10—15 Minuten auf 200° erhitzten. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

---

[1] Michael. J. pr. [2] 33.

[2] E. Fischer. A. 190, 131.

[3] Freund und Goldsmith. B. 21, 1241.

$$CH_2\begin{cases}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{cases} + \begin{matrix}H_2N-NH.C_6H_5\\H_2N-NH.C_6H_5\end{matrix} = 2\,NH_3 + CH_2\begin{cases}CO.NH.NH.C_6H_5\\CO.NH.NH.C_6H_5.\end{cases}$$

Das β-Malonylphenylhydrazin wurde von A. Michaelis und Burmeister[1] dargestellt, indem sie auf Chlormalonsäureester Phenylhydrazin einwirken liessen. Hierbei wurde nicht, wie man erwarten sollte, das Chloratom des Chlormalonsäureesters durch den Hydrazinrest ersetzt, sondern der Hydrazinrest trat an Stelle eines Aethoxyls des Clormalonsäureesters:

$$CHCl\begin{cases}COOC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases} + H_2N.NH.C_6H_5 = \begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\CHCl\\|\\CO.N_2H_2C_6H_5\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Auf die so entstandene Verbindung wirkten noch 2 weitere Moleküle Phenylhydrazin ein. Das eine Molekül wurde zerstört unter Bildung von Benzol, Stickstoff und 2 Wasserstoffatomen, welch letztere das Hydrazid des Chlormalonsäureesters reducirten, wobei sich die gebildete Salzsäure mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin verband:

$$CHCl\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.NH.NH.C_6H_5\end{cases} + 2\,C_6H_5NH.NH_2 =$$

$$\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\|\\CH_2\\|\\CO.NH.NH.C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5.NH.NH_3Cl + N_2 + C_6H_6.$$

Beim Behandeln dieser Verbindung mit Kalilauge entstand unter Austritt des Imidwasserstoffatoms der Gruppe $NH.C_6H_5$ mit dem Aethoxyl des Esters unter Ringschluss ein 1-Phenyl 3,5-pyrazolidon.

---

[1] Michaelis und Burmeister, diese Berichte XXV, 1502.

$$\begin{array}{l} COO\,C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \end{array} \qquad -C_2H_5OH = \begin{array}{l} CH_2\,.\,CO \\ | \\ CO - NH \end{array} \Big\rangle N - C_6H_5.$$

Beim zweistündigen Erhitzen von 1 Th. Malonsäure, 3 Th. Phenylhydrazin mit Essigsäure erhielten Emil Fischer und Francis Passmore[1] das Phenylhydrazinsalz der Phenylhydrazinmalonsäure

$$C_6H_5N_2H_2CO\,.\,CH_2COOH\,.\,N_2H_3\,.\,C_6H_5$$

und hieraus, durch Versetzen mit H_2SO_4 und Extraction mit Aether, die freie Säure.

Diese krystallisirte aus der Aetherlösung in Nadeln, welche bei 154° unter Gasentwickelung schmelzen.

Beim Erhitzen des phenylhydrazinmalonsauren Phenylhydrazins auf 200° zerfällt es nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N_2H_2CO \\ \qquad\qquad | \\ OHOC - CH_2 \end{array} N_2H_3C_6H_5 = C_6H_5N_2H_3 + H_2O + C_9H_8N_2O_2.$$

Letztere Verbindung entspricht dem α-Phtalylphenylhydrazin und ist der Formel

$$CH_2 < \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} > N_2H\,.\,C_6H_5$$

entsprechend constituirt. Diese Verbindung schmilzt bei 128° und ist aus Wasser leicht krystallisirt zu erhalten

Die nächsthöhere Säure ist die Bernsteinsäure. Von dieser sind bis jetzt das Succinylphenyldihydrazid $C_2H_4(CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5)_2$[2] und das α-Succinylphenylmonohydrazid

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{array} \Big\rangle N\,.\,NH\,.\,C_6H_5$$

dargestellt worden.

---

[1] Emil Fischer u. Fr. Passmore, diese Berichte XXII, 2734.

[2] Emil Fischer u. Fr. Passmore, diese Berichte XXII, 2734. Freund und Goldsmith, diese Berichte XXI, 2462.

Das Succinylphenyldihydrazid $C_2H_4(CONH.NH.C_6H_5)_2$ wurde durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Bernsteinsäurechlorid erhalten, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} COCl \\ C_2H_4 \\ COCl \end{matrix} + \begin{matrix} H.NH.NH.C_6H_5 \\ + \\ H.NH.NH.H_6H_5 \end{matrix} = C_2H_4(CO.NH.NH.C_6H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Das α-Succinylphenylmonohydrazid wurde durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Bernsteinsäureanhydrid bei einer Temperatur von 170° von Hötte[1] dargestellt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CO \\ C_2H_4 \\ CO \end{matrix}\!\!>O + NH_2—NH.C_6H_5 = \begin{matrix} CO \\ C_2H_4 \\ CO \end{matrix}\!\!>N—NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Das dieser letzten Verbindung entsprechende, einen sechsgliedrigen Ring bildende β-Hydrazid

$$\begin{matrix} CH_2—CO—NH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2—CO—NC_6H_5 \end{matrix}$$

ist bis jetzt noch nicht erhalten worden.

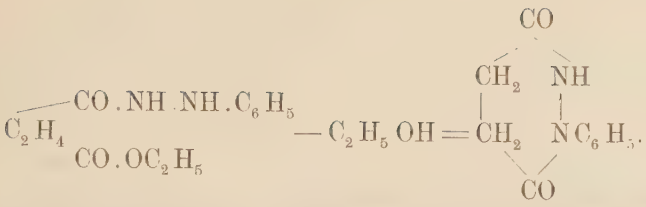
Da diese von einem *o*-Piperazin

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.NH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\ CH_2\ NH \end{matrix}$$

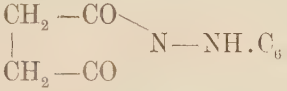
sich ableitende Verbindung von besonderem Interesse schien, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis die Darstellung derselben in mehrfacher Richtung versucht und bin auch nach einer Reihe vergeblicher Versuche zum Ziele gelangt.

Zunächst versuchte ich, das β-Succinylphenylhydrazid oder das 1 Phenyl-3, 6-*o*-Piperazon analog dem 1 Phenyl-3, 5 Pyrazolidon durch Verseifen von Bernsteinsäureesterphenylhydrazid darzustellen:

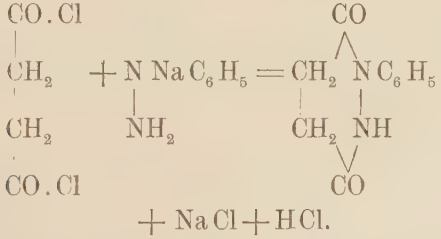
[1] Hötte, J. pr. [2] 35, 293.



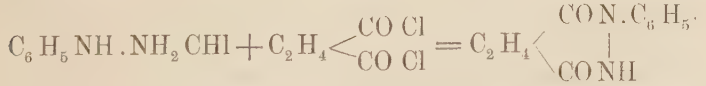
Diese Reaction führte indessen nicht zum Ziele, indem durch ein unten zu besprechendes Zwischenproduct hindurch, so der fünfgliedrige Ring, das *α*-Succinylphenylhydrazid entstand



Ich untersuchte dann die Einwirkung des Succinylchlorids auf Natriumphenylhydrazin und erhielt auf diese Weise, unter Entwicklung von Salzsäure, die gesuchte Verbindung.



Einfacher wurde dieselbe Substanz durch Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Bernsteinsäurechlorid erhalten:



Dieses *β*-Succinylphenylhydrazid oder das 1 Phenyl-3,6-*o*-Piperazon ist eine schön krystallisirende sehr reactionsfähige Verbindung von durch den Imidrest bedingten saurem Charakter.

Experimenteller Theil.

Bernsteinsäureesterchlorid.

$$C_2H_4 \begin{cases} COOC_2H_5 \\ COCl \end{cases}$$

In Verfolg der ersten Versuchsreihe zur Darstellung des β-Succinylphenylhydrazids musste ich zunächst das noch nicht bekannte Bernsteinsäureesterchlorid darstellen, um vermittelst desselben das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid zu gewinnen.

Dieses Chlorid erhielt ich durch Einwirkung von Phosphoroxydchlorid auf ätherbernsteinsaures Natrium

$$C_2H_4 \begin{cases} COONa \\ COOC_2H_5. \end{cases}$$

Das ätherbernsteinsaure Natrium stellte ich auf zwei Arten dar. Zunächst nach einer von Heintz angegebenen Methode.

25 g Bernsteinsäureanhydrid wurden in einem $^1/_2$ l Kolben mit 100 g absolutem Alkohol zusammengebracht und 20 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Der Kolbeninhalt stösst hierbei in sehr heftiger Weise, weshalb es zu empfehlen ist, kleine Bimmsteinstücke oder Glasfäden zuzugeben. Es hinterblieb eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche mit 17 g frisch geglühtem, kohlensaurem Natrium versetzt wurde. Hierauf wurde der Kolben auf

dem Wasserbade abermals so lange erhitzt, bis ein mit Wasser gemischter Tropfen der filtrirten Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte, bis also alle Säure in das Natriumsalz übergeführt war.

Nach der Vorschrift von Heintz versetzt man nun mit dem gleichen Volum Aether und filtrirt die Mischung, nachdem sie mehrere Stunden gestanden hat.

Als aber in dieser Weise verfahren wurde, erstarrte der ganze Kolbeninhalt. Es wurde deshalb für die Folge kein Aether zugesetzt, sondern die Masse mehrmals mit absolutem Alkohol extrahirt. Auf diese Weise wurde das bernsteinsaure Natrium, welches in Alkohol absolut unlöslich ist, von dem ätherbernsteinsauren Salz getrennt.

Nachdem der Alkohol abdestillirt worden war, hinterblieben etwa 30 g ätherbernsteinsaures Natrium. Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt und in feinen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Dieselben waren in Alkohol und Wasser leicht löslich, unlöslich hingegen in Aether.

Sodann wurde das ätherbernsteinsaure Natrium noch auf folgendem Wege darzustellen versucht und auch so erhalten.

25 g Aethylsuccinat $C_2H_4(COOC_2H_5)_2$ wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 5,7 g Natronlauge zusammengebracht. Diese Mischung wurde nach mehrstündigem Stehen filtrirt. Das klare Filtrat trübte sich indessen beim Stehen, weshalb erst am nächsten Morgen von dem nicht unerheblichen Niederschlage abfiltrirt wurde. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt. Es hinterblieben 13 g eines rein weissen Salzes, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt wurde.

0,1994 g der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0615 g kohlensaures Natrium, entsprechend 13,35 % Na.

	Berechnet:	Gefunden:
% Na	13,6	13,35.

Es bildet sich das ätherbernsteinsaure Natrium nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} \quad \begin{array}{l} | \\ + \\ | \end{array} \quad \begin{array}{l} HONa \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} COONa \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5. \end{array} \quad + C_2H_5OH$$

Da es nicht unmöglich war, eine bessere Ausbeute zu erhalten, wenn man die Verseifung anstatt mit alkoholischer Natronlauge mit alkoholischem Kali vornahm, so wurden 25 g Aethylsuccinat mit 8 g alkoholischem Kali versetzt. Beim Stehen schied sich allmählich das weisse Kalisalz ab. Dasselbe wurde abfiltrirt und aus dem eingeengten Filtrat noch eine erhebliche Menge des Kalisalzes gewonnen. Die Analyse dieses Salzes ist schwierig, da dasselbe stark hygroskopisch ist und sich zum Wiegen nicht eignet.

Um das ätherbernsteinsaure Natrium in grösserer Menge zu erhalten, eignete sich nach diesen Versuchen am besten die erste Methode, nach welcher auch das Salz für die Folge dargestellt wurde.

Es konnte auch in genügender Reinheit von Kahlbaum bezogen werden.

Bernsteinsäureesterchlorid.

$C_2H_4COOC_2H_5COCl.$

Dieses Chlorid erhielt ich in guter Ausbeute durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ätherbernsteinsaures Natrium.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ 2\,C_2H_4 \\ CO.ONa \\ COOC_2H_5 \\ +\,2\,C_2H_4 \\ COCl \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ + PO Cl_3 = NaCl \\ \\ \\ + Na PO_3. \\ \end{array}$$

Zur Ausführung wurden 30 g des ätherbernsteinsauren Natriums in einen kleinen Fractionskolben allmählich und unter Abkühlen mit 15 g Phosphoroxychlorid versetzt. Letzteres muss sehr langsam zugesetzt werden, da man sonst bei der Lebhaftigkeit der Reaction leicht Verluste durch Ueberschäumen erleidet.

Nachdem man so alles Phosphoroxychlorid zugegeben, erwärmt man den Kolben noch eine Zeit lang auf dem Wasserbade. Hierauf wird der flüchtige Theil des Kolbeninhaltes im luftverdünnten Raume abdestillirt. Das fast farblose Destillat wurde im luftverdünnten Raume fractionirt, wobei unter 90 mm Druck bei 144° das reine Chlorid überdestillirte. Aus 30 g des scharf getrockneten ätherbernsteinsauren Salzes erhielt ich 10,8 g Chlorid.

0,1779 g Substanz ergaben 0,1570 Chlorsilber, entsprechend 21,8 % Chlor.

0,3372 g Substanz ergaben 0,5373 g Kohlensäure, entsprechend 43,5 % Kohlenstoff und 0,1673 g Wasser, entsprechend 5,5 % Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
% Cl	21,8	21,6,
% C	43,5	43,7,
% H	5,5	5,4.

Das Bernsteinsäureesterchlorid $C_2H_4 < \begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ CO\,Cl \end{matrix}$ bildet eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die sich mit kaltem Wasser erst allmählich und bei starkem Schütteln zersetzt. Es riecht stechend und raucht etwas an der Luft. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt es grösstentheils in einen festen weissen Körper, welcher sich im Kühlrohr ansetzt und dieses allmählich verstopft, und in ein Gas, welches sich entzünden lässt.

Das weisse Zersetzungsproduct wurde aus dem Kühlrohr herausgebracht, mit Aether abgewaschen und der Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe war 119°. Es deutete

dies auf Bernsteinsäure-Anhydrid hin, und die angestellten Reactionen bestätigten auch diese Annahme.

Das Chlorid zerfällt demnach bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Bernsteinsäure-Anhydrid und Chloräthyl.

$$C_2H_4 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CO.Cl \end{matrix} = C_2H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + C_2H_5Cl.$$

Auch bei vermindertem Druck tritt diese Zersetzung ein, wenn auch in viel geringerem Grade und erst gegen Ende der Reaction, indem sich etwas Bernsteinsäure-Anhydrid im Kühlrohr ansetzt.

Bernsteinsäureesterphenylhydrazid.

$$C_2H_4 < \begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ CO.NH.NHC._6H_5. \end{matrix}$$

Aus dem vorher dargestellten Bernsteinsäureesterchlorid sollte nun das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid dargestellt werden, um durch Verseifen dieses Körpers zu der gesuchten Verbindung, dem β-Succinylphenylhydrazid, zu gelangen.

Das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid entsteht leicht durch Umsetzung von 1 Molekül des Esterchlorids mit 2 Molekülen Phenylhydrazin.

$$\begin{matrix} \diagup CO\,O_2CH_5 \\ C_2H_4 \\ \diagdown CO\,Cl \end{matrix} + 2\,C_6H_5NH.NH_2 =$$

$$\begin{matrix} \diagup CO\,O\,C_2H_5 \\ C_2H_4 \\ \diagdown CO.NH\,NH.C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5N_2H_4Cl.$$

14 g des Bernsteinsäureesterchlorides wurden in absolut ätherischer Lösung allmählich mit einer ebensolchen Lösung von 18,5 g Phenylhydrazin versetzt, abfiltrirt und das ätherische Filtrat abdestillirt. Es ist hierbei von Wichtigkeit, das Phenylhydrazin zu dem Chlorid zu setzen, da im umgekehrten Falle fast nur schmierige Producte entstehen, aus welchen sich nur mit grosser Mühe durch lang an-

dauernde Behandlung mit Aether das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid isoliren lässt. Fügt man aber das Phenylhydrazin zu dem Chlorid, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers ein röthlich gefärbtes Oel zurück, welches sich beim Kochen mit Wasser zum grössten Theile löst.

Aus dem Filtrat schieden sich weisse Nadeln in reichlicher Menge ab, die der Analyse zufolge die gesuchte Verbindung darstellten.

0,1608 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,3619 CO_2, entsprechend 61,38% Kohlenstoff und 0,1006 g Wasser, entsprechend 6,94% Wasserstoff.

0,2364 g Substanz ergaben bei 13° und 746,5 mm Druck 24 cbm Stickstoff, entsprechend 11,82% Stickstoff.

0,2135 g Substanz ergaben bei 13° und 758 mm Druck 21,8 cbm Stickstoff, entsprechend 12,03% Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
% C	61,02	61,38.
% H	6,77	6,94,
% N	11,86	11,82 . . 12,03.

Das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid schmilzt bei 107°, ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether. Es reducirt Fehling's Lösung beim gelinden Erwärmen und zeigt deutlich die Bülow'sche Reaction, indem die Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch chromsaures Kali roth gefärbt wird.

Einwirkung von Salzsäure auf Bernsteinsäureesterphenylhydrazid.

Um festzustellen, ob das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid noch basische Eigenschaften besitzt und demnach ein salzsaures Salz bildet, wurde etwa 1 g der Verbindung mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine röthlich gefärbte Substanz, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol beim Kochen löste; aus der letzten Lösung fiel

sie beim Erkalten sofort wieder aus. In Aether und Benzol war die Verbindung unlöslich. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol wiederholt umkrystallisirten Körpers war 227° bis 230°. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass die betreffende Verbindung nichts anderes sei, als salzsaures Phenylhydrazin. Eine Chlorbestimmung bestätigte denn auch diese Vermuthung.

0,1408 g Substanz ergaben 0,1386 g Chlorsilber, entsprechend 24,39% Chlor.

	Berechnet:	Gefunden:
% Cl	24,63	24,39.

Das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid zerfällt also beim Eindampfen mit Salzsäure nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4\begin{<}{COOC_2H_5 \atop CONHNHC_6H_5} + 2H_2O + HCl = C_6H_5N_2H_4Cl + C_2H_4\begin{<}{CO.OH \atop CO\,OH} + C_2H_5OH.$$

Einwirkung von Phenylsenföl auf Bernsteinsäureesterphenylhydrazid.

1,7 g Bernsteinsäureesterphenylhydrazid wurde mit 1 g Phenylsenföl bis zum Schmelzen erwärmt, in der Erwartung, dass sich das Phenylsenföl in folgender Weise an das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid anlagere:

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ CO.NHNH.C_6H_5 \end{array} + C_6H_5-N=CS =$$

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ CO-N-NH-C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CS-NH-C_6H_5. \end{array}$$

Die entstandene Schmelze wurde in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirte alsbald eine schöne, weisse Substanz. Der Schmelzpunkt derselben war 107°, und da auch die Verbindung dieselben Eigenschaften zeigte, wie das ursprünglich angewandte Bernsteinsäureesterphenylhydrazid, so hatte überhaupt keine Einwirkung stattgefunden. Es wurde nun versucht, das Phenylsenföl mit dem Bernsteinsäureesterphenylhydrazid durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr zu condensiren.

1,7 g Substanz wurden mit 1 g Phenylsenföl auf 180° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, etwa 4 Stunden lang. Es hinterblieb ein schwarzes Oel, aus welchem weder durch Behandeln mit Aether oder Alkohol, noch mit Ligroine etwas zu isoliren war.

Derselbe Versuch, bei 112° ausgeführt, führte ebenfalls nicht zu der gesuchten Verbindung. Es hinterblieb abermals ein dunkel gefärbtes Oel, aus welchem durch Behandeln mit Aether ein fester Körper in geringer Menge isolirt werden konnte. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung war 107°. Es hatte also auch in diesem Falle keine Condensation stattgefunden.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Bernsteinsäureesterphenylhydrazid.

1,5 g Bernsteinsäureesterphenylhydrazid wurde mit 1 g Phenylcyanat zusammengebracht, mit Alkohol übergossen und zum Sieden erhitzt. Die Condensation sollte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOC_2H_5} \\ | \\ \mathrm{C_2H_4} \\ | \\ \mathrm{CO.NH.NHC_6H_5} \end{array} + \mathrm{C_6H_5{-}N{=}CO{=}} \longrightarrow \begin{array}{l} \mathrm{COOC_2H_5} \\ / \\ \mathrm{C_2H_4} \\ \backslash \\ \mathrm{CON.NH.C_6H_5} \\ | \\ \mathrm{CO.NH.C_6H_5}. \end{array}$$

Indessen gelang es auch hier nicht, eine Condensation der beiden Körper zu bewerkstelligen.

Ebenso resultatlos verlief der Versuch, eine Nitrosoverbindung des Bernsteinsäureesterphenylhydrazid zu erhalten. 1 g des Bernsteinsäureesterphenylhydrazids wurde in Alkohol gelöst, zu dieser Lösung die berechnete Menge Natriumnitritlösung gegeben und schwach angesäuert. Die Flüssigkeit trübte sich allmählich, wurde gelb und ölig. Dabei trat ein eigenthümlicher Geruch auf, welcher auch immer auftritt, wenn man das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid in Alkali löst. Es schied sich indessen auch bei längerem Stehen keine feste Verbindung ab.

Trotzdem dieser Versuch nach verschiedenen Richtungen hin abgeändert wurde, gelang es doch nicht, eine Nitrosoverbindung darzustellen.

Das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid verhält sich also gegen Phenylsenföl, Phenylcyanat und salpetrige Säure anders, als wie das entsprechende Malonesterphenylhydrazid, indem letzteres mit den genannten Agentien in Reaction tritt.

Um nun das β-Succinylphenylhydrazid analog dem von Michaelis und Burmeister dargestellten 1 Phenyl-3,5-Pyrazolidon zu erhalten, wurde das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid in wenig verdünnter Kalilauge unter gelindem Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde alsdann vollständig abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Alsbald schieden sich farblose Nadeln ab, die bei 137° schmolzen. Diese Nadeln zeigten jedoch nicht die Zusammensetzung eines Succinylmonophenylhydrazids, sondern enthielten ausserdem die Elemente von $^1/_2$ Molekül Wasser.

Obgleich dieser Versuch nach den verschiedensten Richtungen hin modificirt wurde, erhielt man doch stets den bei 137° schmelzenden Körper.

	Berechnet:	Gefunden:	
% C	60,30	60,10 . .	60,26,
% H	5,52	5,75 . .	5,82,
% N	14,07	13,57 . .	13,60.

Die Verbindung entspricht diesen Zahlen zufolge 2 Molekülen Bernsteinsäurephenylhydrazid weniger 1 Molekül Wasser. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser und reducirt Fehling's Lösung bereits nach einiger Zeit in der Kälte. Beim Umkrystallisiren wurde gewöhnlich die unveränderte, bei 137° schmelzende Verbindung erhalten; mitunter aber auch ein Körper, der bei 158° schmolz. Dieser bildete sich immer beim Erhitzen der Verbindung.

6 g der bei 137° schmelzenden Verbindung wurden in einen Reagircylinder gebracht und dieser, in einem weitern Gefäss mit Schwefelsäure, 1 Stunde lang auf 170° erhitzt. Die Substanz schmolz und bildete schliesslich ein dicke, zähe Masse, welche beim Erkalten zum grössten Theil erstarrte. Das Product wurde mit kochendem Wasser behandelt und von dem ungelösten abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied sich alsbald ein fester Körper aus, welcher, abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, in schönen Blättchen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt derselben war 158°. Die Verbindung war leicht löslich in Chloroform, siedendem Eisessig, in kochendem Wasser und warmem Alkohol, auch etwas löslich in heissem Aether.

Es wurde also auch auf diese Weise aus der bei 137° schmelzenden Verbindung derselbe Körper erhalten, welcher früher schon mehrere Male durch Umkrystallisiren derselben Verbindung erhalten worden war. Diese Verbindung zeigte nahezu denselben Schmelzpunkt wie das von Hötte[1] durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Phenylhydrazin dargestellte α-Succinylphenylhydrazid

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!N-NH-C_6H_5,$$

welches nach Hötte bei 155° schmilzt. Auch die Analyse deutete auf diesen Körper hin.

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2] 35, 293.

0.1566 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3665 g Kohlensäure, entsprechend 63,8% Kohlenstoff, und 0,0774 g Wasser, entsprechend 5,4% Wasserstoff.

0,1351 g Substanz ergaben bei 20,5° und 767,5 mm Druck 17,4 cbm, entsprechend 14,8% Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
% C	65,16	63,8,
% H	5,26	5,4,
% N	14,70	14,8.

Zur directen Vergleichung wurde die Hötte'sche Verbindung dargestellt.

Bernsteinsäure-Anhydrid wurde mit Phenylhydrazin in gleichem Molekularverhältniss drei bis vier Stunden auf eine Temperatur von 150°—160° erhitzt. Es resultirte aus beiden Agentien ein syrupöse, bräunlich gefärbte Masse. Dieselbe wurde mit Alkohol angerieben und der feste Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz wurde so in schönen weissen Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 155° lag. Dieser Körper verhielt sich den verschiedenen Reagentien gegenüber genau so, wie die von uns durch Erhitzen der bei 137° schmelzenden Verbindung erhaltene Substanz, welche indessen bei 158° schmolz. Sie war sehr leicht löslich in Chloroform, wie siedendem Eisessig, leicht löslich in kochendem Wasser und warmem Alkohol, etwas löslich in heissem Benzol und sehr schwer löslich in heissem Aether. Der einzige Unterschied lag also in den Schmelzpunkten. Man beobachte nun, dass das α-Succinylphenylhydrazid beim Erhitzen in schönen breiten Blättern sublimirt, und dass diese sublimirte Verbindung den Schmelzpunkt 158° besitzt.

Zur weiteren Bestätigung der Identität beider Verbindungen stellte ich aus beiden nach der Vorschrift von Hötte die Nitrosoverbindung dar.

Es wurde eine Portion der bei 158° schmelzenden Verbindung in Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine concentrirte wässerige Lösung von salpetrigsaurem

Natrium und wenig Salzsäure zugegeben. Bald schied sich ein gelblich gefärbter Körper ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die richtig schmelzende Nitrosoverbindung (83—84°) darstellte.

Die aus Bernsteinsäureesterphenylhydrazid indirect erhaltene Verbindung, auf gleiche Weise behandelt, ergab eine mit der obigen identische Nitrosoverbindung.

Danach ist die bei 137° schmelzende Verbindung wahrscheinlich ein Anhydrid des Bernsteinsäurephenylhydrazids,

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH\,NH\,CO.C_2H_4 \\ C_6H_5.NH\,NH\,CO.C_2H_4 \end{matrix}\!\!>O$$

welches beim Erhitzen unter Verlust von 1 Molekül Wasser in α-Succinylphenylhydrazid übergeht.

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.NH\,CO.C_2H_4.CO \\ C_6H_5.NH.NH\,CO.C_2H_4.CO \end{matrix}\!\!>O =$$

$$2\,C_2H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>N-NH.C_6H_5 + H_2.O.$$

Es liefert also das Bernsteinsäurephenylhydrazid beim Verseifen keinen sechsgliedrigen, sondern einen fünfgliedrigen Ring.

β-Succinylphenylhydrazid oder 1 Phenyl-3,6-ortho-Piperazon.

$$\begin{matrix} CH_2.CO.NC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2.CO.NH. \end{matrix}$$

Als zweiten Weg zur Darstellung des β-Succinylphenylhydrazides verfolgte ich die Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumphenylhydrazin, die nach der Gleichung

$$C_6H_5\,NNaNH_2 + C_2H_4\begin{matrix} CO\,Cl \\ CO\,Cl \end{matrix} =$$

$$C_2H_4\begin{matrix} CO.NC_6H_5 \\ CO.NH \end{matrix} + NaCl + HCl$$

erfolgen konnte. Zur Ausführung des Versuches verfuhr ich in folgender Weise: 6 g Natrium wurden in Natrium-

phenylhydrazin überführt, der Natriumphenylhydrazinkuchen unter Benzol gepulvert und in einen ½ l-Kolben hineingebracht. Hierzu wurden allmählich 42 g mit Benzol verdünntes Succinylchlorid gesetzt. Anfangs trat eine ziemlich starke Erwärmung ein; dann erfolgte keine merkliche Reaction mehr, auch bei längerem Stehen.

Es wurde nun der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei eine lebhafte Salzsäureentwickelung eintrat, die bald geringer wurde, aber etwa 80 Stunden deutlich wahrgenommen werden konnte. Nach etwa 3 bis 4stündigem Erhitzen färbte sich der Kolbeninhalt dunkel.

Der ausgeschiedene feste Kuchen wurde abfiltrirt, erst mit Benzol, dann mit Alkohol gewaschen und zuletzt in einer Reibschaale zur Entfernung des Chlornatriums mit Wasser zerrieben. Das hinterbleibende, längere Zeit mit Wasser gewaschene Pulver wurde in heissem Wasser gelöst und von der ungelöst gebliebenen harzigen Substanz abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich farblose Blättchen in reichlicher Menge aus der wässerigen Lösung aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser chlorfrei waren. Dieselben entsprachen der Formel eines Succinylphenylmonohydrazids

$$C_4 H_4 O_2 , N_2 H C_6 H_5.$$

0,1345 g Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3114 g Kohlensäure, entsprechend 63,14 % Kohlenstoff und 0,0643 g Wasser, entsprechend 5,31 % Wasserstoff.

0,2310 g Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5374 g Kohlensäure, entsprechend 63,30 % Kohlenstoff, und 0,1126 g Wasser, entsprechend 5,40 % Wasserstoff.

0,1544 g Substanz lieferten bei 23° und 753,5 mm Druck 20,3 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,68 % N.

0,1559 g Substanz lieferten bei 21° 762 mm Druck 20 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,7 % Stickstoff.

0,1514 g Substanz lieferten bei 22° und 756,5 mm Druck 19,8 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,7 % N.

	Berechnet:	Gefunden:		
% C	63,16	63,14 .	. 63,30	
% H	5,26	5,31 .	. 5.40	
% N	14,70	14,68 .	14,70 .	14,70.

Diese Verbindung schmolz bei 199 °, war also isomer mit dem von Hötte dargestellten α-Succinylphenylhydrazid, welches bei 155° resp. 158° schmilzt.

Da sich aus dem Bernsteinsäurechlorid durch Ersatz der beiden Choratome durch den Hydrazinrest $C_6H_5N_2H$ nur zwei Structurformen ableiten lassen, das eine aber die eben angeführte Hötte'sche Verbindung ist, so bleibt für die dargestellte Verbindung nur die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.N.C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ CH_2.CO.NH \end{array}$$

übrig.

Es war also in der That durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumphenylhydrazin das β-Succinylphenylhydrazid entstanden. Fraglich war jedoch, ob oben angegebene Gleichung richtig war, namentlich ob die gebildete freie Salzsäure wirklich nach dieser Gleichung entstände. Zur Aufklärung wurde folgender Versuch ausgeführt. 4 g Natrium wurden in Natriumphenylhydrazin übergeführt und der unter Benzol verriebene Kuchen mit 28 g Succinylchlorid, in absolutem Benzol gelöst, langsam zusammengebracht. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass auf 1 Molekül Natriumphenylhydrazin auch 1 Molekül Succinylchlorid kam. Es trat sogleich eine heftige Reaction ein, ohne dass sich jedoch Salzsäure entwickelte. Erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade erfolgte diese. Es wurde nun die Reaction sogleich unterbrochen, der Kolbeninhalt nach etwa 4stündigem Stehen filtrirt und der Rückstand mit Benzol wiederholt nachgewaschen. Der Rückstand wurde nun auf Filtrirpapier ausgebreitet und, nachdem er trocken war, mit Wasser behandelt. Es hinterblieb so ein dunkelroth gefärbter

Körper, welcher in heissem Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung kam beim Stehen ein gelblich gefärbter Körper in kleinen Krystallen heraus. Dieselben wurden abfiltrirt und abermals in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirte ein Körper in prachtvollen, büschelförmig gruppirten Nadeln. Dieselben wurden abfiltrirt. Der Schmelzpunkt derselben war 199°—200°.

Der Körper erwies sich auch sonst durch sein Verhalten den andern Reagentien gegenüber als das schon früher erhaltene Piperazon. Der erst erhaltene wässerige Auszug war stark chlorhaltig und ergab bei näherer Untersuchung neben Kochsalz nicht unbeträchtliche Mengen salzsauren Phenylhydrazins. Aus dem vorstehenden Versuche folgt nun, dass die Bildung des Piperazons direct durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumphenylhydrazin erfolgt, und zwar ohne dass freie Salzsäure entwickelt wird.

Das erste Filtrat, die Benzollösung also, wurde abdestillirt. Es hinterblieb ein dunkelroth gefärbtes Oel, aus welchem sich beim Stehen ein fester Körper abschied. Derselbe wurde auf einen Thonscherben gebracht und erschien im trockenen Zustande fast rein weiss. Ein Theil wurde in Chloroform gelöst, ein anderer Theil in einem Reagircylinder erhitzt. Der Körper sublimirte sehr leicht und setzte sich an den kälteren Stellen des Reagircylinders in schönen langen Nadeln an. Der Schmelzpunkt derselben war 119°.

Aus der Chloroformlösung krystallisirte ein Körper, welcher denselben Schmelzpunkt zeigte. Da die Vermuthung sehr nahe lag, dass die vorliegende Verbindung Bernsteinsäure-Anhydrid sei, so wurde dieselbe in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt und die schwachsaure Lösung mit Eisenchlorid versetzt. Sofort schied sich ein rother voluminöser Niederschlag von bernsteinsaurem Eisen aus. Der von dem Bernsteinsäureanhydrid vorsichtig abgegossene ölige Rückstand wurde

in einen kleinen Destillationskolben gebracht und fractionirt. Er bestand zum grössten Theil aus Benzol und nur sehr wenig höher Siedendes blieb übrig. Dies zersetzte sich beim Destilliren unter Bildung eines weissen krystallisirten Körpers, welcher sich im Kühlrohr ansetzte. Derselbe, aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 119°.

Die Benzollösung enthielt also fast nur Bernsteinsäure-Anyhdrid, das, da die angewandten Substanzen trocken waren, nur aus unverändertem Succinylchlorid durch Anziehung von Feuchtigkeit beim Filtriren entstanden sein konnte. Das Resultat der Einwirkung von gleichen Molekülen Succinylchlorid und Natriumphenylhydrazin in der Kälte war also β-Succinylphenylhydrazid, salzsaures Phenylhydrazin und Kochsalz und es war dabei ein Theil des Succinylchlorids übrig geblieben. Die Umsetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken, indem 3 Moleküle Natriumphenylhydrazin auf 2 Moleküle Succinylchlorid einwirken:

$$3\,C_6H_5N.Na.NH_2 + 2\,C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} = C_2H_4\begin{matrix}CONC_6H_5\\CONH\end{matrix}$$
$$+ 3\,NaCl + C_6H_5NH.NH_2.HCl,$$

die sich in die drei einfachen Gleichungen auflösen lässt.

I. $$2\,C_2H_4\begin{matrix}CO.Cl\\CO.Cl\end{matrix} + 2\,\begin{matrix}HNH\\|\\NaN-C_6H_5\end{matrix} = 2\,NaCl$$
$$+ 2\,C_2H_4\begin{matrix}CO\\|\\CO-NC_6H_5\end{matrix}\begin{matrix}NH\\|\\\cdot\end{matrix} + 2\,HCl.$$

II. $NH_2-NNa-C_6H_5 + HCl = NH_2.NH.C_6H_5 + NaCl.$

III. $NH_2.NH-C_6H_5 + HCl = NH_2.NH.C_6H_5.HCl.$

Es enstand nun die Frage: Wirkt das Succinylchlorid auf das bei der Reaction gebildete salzsaure Phenylhydrazin

ein, und, wenn dies geschieht, in welcher Weise geschieht es? Zur Entscheidung dieser Frage wurden salzsaures Phenylhydrazin und Succinylchlorid in Benzol in dem Verhältniss zusammengebracht, dass auf 1 Molekül salzsaures Phenylhydrazin 1 Molekül Succinylchlorid kam.

21 g Succinylchlorid wurden mit absolutem Benzol verdünnt und langsam zu 15 g salzsaurem Phenylhydrazin gegeben. Der Kolbeninhalt erwärmte sich hierbei garnicht. Es wurde nun der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt. Sobald das Benzol zum Sieden kam, entwickelte sich Salzsäure in sehr erheblicher Menge. Diese Salzsäureentwicklung dauerte mehrere Stunden, wenn auch nicht in gleicher Stärke, fort. Nach etwa 2 Stunden wurde der Kolbeninhalt dunkel bis schwarz. Nach Schluss der Reaction wurde die Benzollösung von dem festen Kuchen abfiltrirt und mit Benzol wiederholt nachgewaschen. Hierauf wurde der Kuchen in einer Reibschaale mit Alkohol angerieben, filtrirt und so lange mit Alkohol behandelt, bis das anfangs dunkelrothe Filtrat farblos war. Alsdann wurde der Rückstand mit Wasser behandelt, bis sich im Filtrat kein Chlor mehr nachweisen liess, zuletzt in kochendem Wasser gelöst und filtrirt. Auf dem Filter blieb ein roth gefärbtes Oel zurück, gerade wie sich ein solches bei Einwirkung von Natriumphenylhydrazin auf Succinylchlorid bildete. Aus dem Filtrat schied sich ein Körper in schönen Krystallen vom Schmelzpunkt 199°—200° ab. Derselbe verhielt sich auch allen Reagentien gegenüber wie das früher erhaltene Piperazon und zeigte auch denselben Stickstoffgehalt.

0,1544 g Substanz lieferten bei 23° und 753,5 mm Druck 20,1 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,6% N.

	Berechnet:	Gefunden:
% N	14,7	14,6.

Die Einwirkung von Succinylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_5 \begin{matrix} NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix} HCl + \begin{matrix} Cl.OC \\ \\ Cl.OC \end{matrix} \Big\rangle C_2H_4 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 - N - OC \\ | \\ HN - OC \end{matrix} \quad C_2H_4 + 3\,HCl.$$

Danach war nun die bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumphenylhydrazin beim Erhitzen entstehende Salzsäureentwicklung dahin aufgeklärt, dass diese durch Einwirkung des übrig gebliebenen Theiles des Succinylchlorids auf das gebildete salzsaure Phenylhydrazin entstanden war.

Mit Berücksichtigung dieser Reaction verläuft die Einwirkung gleicher Moleküle Succinylchlorid und Natriumphenylhydrazin auf einander nach folgenden 4 Gleichungen:

$$\text{I bis III.} \quad 3\,C_6H_5NNaNH_2 + 2\,(COCl_2)\,C_2H_4 =$$

$$2 \begin{matrix} CH_2.CO.NC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2.CONH \end{matrix} + 3\,NaCl + C_6H_5NHNH_3Cl.$$

$$\text{IV.} \quad C_6H_5NHNH_2HCl + C_2H_4(COCl)_2 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5.N.CO.CH_2 \\ | \\ H.N.COCH_2 \end{matrix} + 3\,HCl.$$

Die Darstellung des β-Succinylphenylhydrazids erfolgt am besten durch Kochen des salzsauren Phenylhydrazin, in Benzol suspendirt, mit Succinylchlorid in der oben angegebenen Weise. Doch ist auch hier die Ausbeute nicht sehr gross. Durchschnittlich erhielt man aus 21 g Succinylchlorid und 15 g salzsaurem Phenylhydrazin 3 g β-Succinylphenylhydrazid.

Bei der Reaction bildet sich stets ein rother, harziger Körper, welcher sich in Alkohol leicht und vollständig löst und daher beim Behandeln des Rückstandes mit Alkohol in die alkoholische Lösung geht. Der Bildung dieses harzigen Productes sind wohl die schlechten Ausbeuten an Piperazon zuzuschreiben. Beim Stehen dieser alkoholischen Lösung setzen sich oben am Rande des Gefässes kleine

Krystallbäumchen an. Es sind dies wahrscheinlich Krystalle von β-Succinylphenylhydrazid, welches durch jenes harzige Nebenproduct am Auskrystallisiren verhindert wird.

Es wurde nun versucht, das Piperazon durch Ausfrieren aus der alkoholischen Lösung zu gewinnen; aber obgleich die Lösung mehrere Tage draussen bei heftigem Froste gestanden, schied sich dennoch kein fester Körper ab.

Hierauf wurde ein Theil der harzigen Masse mit Alkali verrieben, wobei sich ein grosser Theil auflöste. Beim Ansäuren dieser Lösung fiel ein weisser, fast pulverförmiger Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser nachgewaschen und alsdann mit heissem Wasser behandelt. Er schmolz alsdann und bildete ein rothes Oel, welches sich auch bei längerem Kochen mit Wasser nur in geringem Masse löste. Die Lösung wurde von dem Oel durch Filtration geschieden. Beim Stehen des Filtrats schied sich ein Pulver in geringer Menge ab, das jedoch nicht die Eigenschaften des Piperazons zeigte. Auf diesem Wege war also nichts aus den harzigen Nebenproducten zu gewinnen.

Die harzige Masse löste sich in Aceton leicht und vollständig auf. Aber diese Lösung in Aceton verhielt sich genau so, wie die Lösung in Alkohol, und konnte auch hieraus nichts von dem Piperazon gewonnen werden.

Das 1 Phenyl-3,6-ortho-Piperazon, wie man diesen Körper rationell benennen muss, krystallisirt aus verdünnter, wässeriger Lösung in sehr schönen, völlig durchsichtigen Blättchen, reducirt Fehling's Lösung beim Erhitzen und zeigt die Bülow'sche Reaction nicht mehr, indem die Lösung in concentrirter Schwefelsäure nicht mehr roth, sondern nur gelblich gefärbt wird, während das α-Succinylphenylhydrazid die genannte Reaction sehr deutlich giebt. Das Piperazon ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus welcher Lösung es beim Erkalten sehr bald wieder auskrystallisirt. Es ist

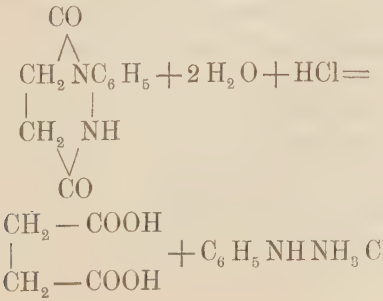
ferner leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in heissem Alkohol, aus welch letzterem es leicht in schönen Nadeln krystallisirt. Ferner ist es schwer löslich in heissem Chloroform, aus welchem es sich beim Erkalten in farblosen Blättchen ausscheidet. Fast unlöslich ist es in Aceton. In wässerigen Alkalien ist es leicht löslich, während sich das α-Succinylphenylhydrazid in alkalischem Wasser wenig mehr löst, als in reinem Wasser. Eine Nitrosoverbindung bildet es nicht mehr. In diesen Eigenschaften entspricht es genau dem analog constituirten, von Hötte dargestellten β-Phtalylphenylhydrazid.

Verhalten des 1 Phenyl-3,6-ortho-Piperazons beim Kochen mit Salzsäure.

1 g β-Succinylphenylhydrazid wurde mit verdünnter Salzsäure $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Verbindung löste sich in der Salzsäure mit gelber Farbe. Sofort beim Erkalten der Lösung schied sich ein Körper in feinen Blättchen aus, welche abfiltrirt und auf einem Thonteller abgepresst wurden.

Der Schmelzpunkt derselben war 228°. Umkrystallisirt aus kochendem Alkohol, schmolzen sie bei 230° unter Zersetzung. Es war daher wahrscheinlich, dass die vorliegende Verbindung salzsaures Phenylhydrazin sei, und die übrigen angestellten Versuche bestätigten diese Annahme.

Demnach zerfällt das Piperazon beim Kochen mit Salzsäure nach folgender Gleichung:



Verhalten des 1 Phenyl-3,6-ortho-Piperazon beim Kochen mit verdünnter Kalilauge.

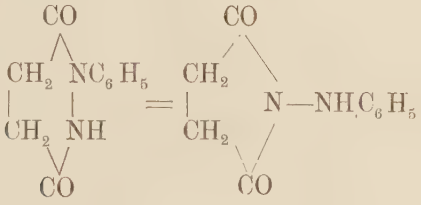
1g β-Succinylphenylhydrazid wurde mit verdünnter Kalilauge in einem Kölbchen am Rückflusskühler gekocht. Hierbei färbte sich die Lösung zuerst schön roth. Diese rothe Farbe verschwand indessen bald und machte einer gelben Platz. Nach $^1/_2$ Stunde wurde das Erhitzen unterbrochen. Beim Abkühlen trübte sich die Flüssigkeit und es schied sich ein rothes Pulver in geringer Menge aus. Der ganze Inhalt des Kolbens wurde nun in einen Scheidetrichter gegeben, mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung auf Phenylhydrazin untersucht. Durch das Verhalten dieser Lösung gegen concentrirte Salzsäure, sowie gegen Fehling's Lösung, wurde auch die Anwesenheit von freiem Phenylhydrazin constatirt. Es zerfällt also das β-Succinylchlorid beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Phenylhydrazin und bernsteinsaures Kali, welcher Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$C_2H_4\begin{matrix} CO.NH \\ \diagdown CO.NC_6H_5 \end{matrix} + 2KOH =$$
$$C_6H_5NHNH_2 + C_2H_4(COOK)_2.$$

Verhalten des 1 Phenyl-3,6-ortho-Piperazons bei der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck.

2g β-Succinylphenylhydrazid wurden in ein kleines Fractionskölbchen gebracht und trocken destillirt. Die Temperatur stieg schnell über 360°, weshalb das Thermometer entfernt werden musste. Schliesslich ging ein braunes Oel über, welches beim Erkalten erstarrte. Das

Oel wurde mit Alkohol behandelt. Es hinterblieb ein weisses Pulver, welches in heissem Wasser gelöst wurde und aus dieser Lösung in schönen Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war 158°. Da die Verbindung auch sonst alle Eigenschaften aufwies, welche das von Hötte dargestellte α-Succinylphenylhydrazid zeigte, so unterlag es keinem Zweifel, dass das β-Succinylphenylhydrazid bei der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck eine Umlagerung in das α-Succinylphenylhydrazid erlitten hatte, wie dies folgende Gleichung ausdrückt:



Verhalten des 1 Phenyl-3,6-ortho-Piperazon bei der trockenen Destillation unter vermindertem Luftdruck.

2 g β-Succinylphenylhydrazid wurden in ein kleines evacuirbares Fractionskölbchen gebracht und bei vermindertem Luftdruck erhitzt. Bei 240° und 10 mm Druck ging ein Oel über, welches schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrte. Das Kühlrohr wurde in kleine Stücke zerschnitten, diese mit heissem Wasser ausgekocht und die wässrige Flüssigkeit filtrirt. Aus dem Filtrat schied sich ein weisser Körper in schönen Krystallen ab, der bei 200° schmolz und alle Eigenschaften des Phenylorthopiperazons zeigte. Es hatte sich also die Substanz nicht verändert. Das 1 Phenyl-3,6-ortho-Piperazon destillirt hiernach bei 240° und 10 mm Druck ohne Umlagerung.

Verhalten des 1 Phenyl-3,6-ortho-Piperazons bei der trockenen Destillation mit Zinkstaub.

2 g β-Succinylphenylhydrazid wurden mit 20 g Zinkstaub gemischt und aus einer kleinen tubulirten Retorte im Wasserstoffstrom destillirt. Auf diese Weise wurden aus 10 g Substanz 4,5 g dunkel gefärbtes Destillat erhalten. Die abziehenden Dämpfe waren stark ammoniakhaltig und gaben sehr deutlich die Indolreaction, indem ein mit concentrirter Salzsäure und Alkohol befeuchteter Fichtenspahn intensiv roth gefärbt wurde. Das Destillat wurde nun fractionirt. Die Hauptmenge ging bis 180° über, worauf der Siedepunkt schnell über 360° stieg. Es destillirte nun ein braunes Oel, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Dieses Oel gab die Indolreaction sehr stark.

Das unter 180° Siedende war Wasser und Anilin. Letzteres konnte leicht durch das Verhalten gegen Chlorkalk, womit die Flüssigkeit eine dunkel rothe bis blaue Färbung gab, gegen Chloroform und alkoholisches Kali, womit der Geruch nach Isonitril entstand, gegen Schwefelsäure, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Anilin gebildet wurde, nachgewiesen werden.

Das über 360° siedende Oel wurde mit Alkohol behandelt. Es hinterblieb ein rein weisses Pulver, welches aus Wasser umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt war 158°. Es löst sich nicht in verdünnter Natronlauge, reducirt Fehling's Lösung in der Wärme und zeigt deutlich die Bülow'sche Reaction. Es ist hiernach die Substanz identisch mit α-Succinylphenylhydrazid.

Das alkoholische Filtrat wurde abdestillirt. Es hinterblieb ein dickes braunes Oel, welches mit Hülfe von wenig Aether in ein kleines Fractionskölbchen gebracht wurde. Beim Erwärmen dieses Kölbchens schied sich ein krystallinischer Körper unter heftigem Stossen aus. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Aether abgewaschen und in

Wasser gelöst. Aus der wässrigen Lösung kam er in schönen Krystallen wieder heraus. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung war 158°. Die vorliegende Verbindung war also noch α-Succinylphenylhydrazid, welches in dem Oel gelöst war.

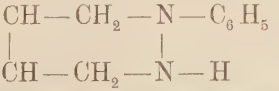
Das Filtrat wurde nun fractionirt und von dem bei 200°—300° übergehenden schwach gelblich gefärbten Oel eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0,0801 g Substanz lieferten bei 13° und 758 mm Druck 14,7 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 21,6 % N.

Das Oel löste sich schwer in verdünnter Salzsäure, leichter in concentrirter Salzsäure, war also eine schwache Base.

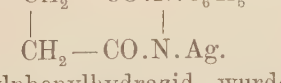
Ein Tropfen der salzsauren Lösung auf die Haut gebracht, färbte dieselbe intensiv roth. Ebenso wurde ein Fichtenspahn durch die salzsaure Lösung intensiv roth gefärbt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich bei der Reduction des β-Succinylphenylhydrazids neben Anilin und Pyrrol das 1 Phenyl-ortho-Piperazin



gebildet hat, welches wohl ähnliche Eigenschaften erwarten liess.

Silbersalz des 1 Phenyl-3,6-ortho-Piperazons.



1 g β-Succinylphenylhydrazid wurde in wässerigem Ammoniak gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Ammoniaks erwärmt. Zu der neutralen Lösung wurde nun Silbernitrat gesetzt. Es schied sich indessen kein Silbersalz ab, und gelang es überhaupt nicht, auf diesem Wege ein Silbersalz zu erhalten, das sich als Wasser löslich erwies.

Es wurde deshalb 1 g Substanz mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd eine Zeit lang gekocht, von dem überschüssigen Silber abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation hingestellt. Nach einiger Zeit schied sich das Salz in schönen büschelförmig gruppirten Krystallen ab.

0,2424 g Substanz lieferten 0,1175 g Chlorsilber, entsprechend 36,48 % Silber.

Berechnet:	Gefunden:
% Ag . 36,36	36,48.

Das Salz löste sich in heissem Wasser und Alkohol und war unlöslich in Aether. Ferner war es löslich in Ammoniak und schied sich auf Zusatz von Salpetersäure wieder aus.

Kupfersalz des 1 Phenyl-3,6-ortho-Piperazons.

1 g der Verbindung wurde mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd zusammengebracht, eine Zeit lang durchgerührt und alsdann etwa fünf Minuten gekocht. Hierauf wurde das überschüssige Kupferoxyd abfiltrirt und das grüne Filtrat zur Krystallisation hingestellt. Ein Theil des Kupfersalzes hatte sich nach 24 Stunden aus der Lösung abgeschieden. Das Filtrat wurde eingedampft, und aus der concentrirten Lösung weiteres Kupfersalz als ein schönes grünes Pulver erhalten.

0,4548 g Substanz ergaben 0,0799 g Kupfersulfür, entsprechend 14,01 % Kupfer.

Berechnet:	Gefunden:
% Cu . . . 14,28	14,01.

Das Kupfersalz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Alkohol.

Die Versuche, auf analoge Weise zu einem Bleisalz oder Baryumsalz zu gelangen, schlugen fehl, indem stets harzige Körper erhalten wurden, welche nicht krystallisirten und wahrscheinlich Gemenge der einfachen Salze mit basischen Salzen waren. Es wurde daher versucht, organische Derivate des β-Succinylphenylhydrazids

darzustellen, und gelangte man hier zu einer Reihe schöner und wohlkrystallisirender Verbindungen.

1 Phenyl-2 Acetyl-3,6-ortho-Piperazon.

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.N.C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2.CO.N.C_2H_3O. \end{array}$$

1 g β-Succinylphenylhydrazid wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäure-Anhydrid übergossen und die farblose Lösung so lange erhitzt, bis Braunfärbung eintrat. Die braune Masse wurde hierauf in Alkohol gelöst. Aus der klaren Lösung schied sich bald die Acetylverbindung in farblosen Blättchen aus.

0,1838 g Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4194 g Kohlensäure und 0,0894 g Wasser, entsprechend 62,22 % Kohlenstoff und 5,40 % Wasserstoff.

0,1871 g Subztanz lieferten bei 22° und 767 mm Druck 19,8 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 12,10 % Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
% C . . .	62,07	62,22
% H . . .	5,17	5,04
% N . . .	12,07	12,13.

Die Verbindung bräunt sich bei 172°, schmilzt bei 179° und ist sehr schwer löslich auch in heissem Wasser, leichter in Alkohol. Auch in verdünntem Alkali wird sie in der Kälte nicht gelöst, wohl aber unter Zersetzung in der Hitze. Dementsprechend reducirt sie Fehling's Lösung.

1 Phenyl-2 Benzoyl-3, 6-ortho-Piperazon.

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.N\,C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2.CO.N-CO.C_6H_5. \end{array}$$

0,12 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und hierzu 1 g fein geriebenes β-Succinylphenylhydrazid gegeben. Die Substanz löste sich allmählich auf. Zu der

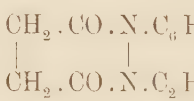
klaren Lösung wurde nun 1 g Benzoylchlorid zugesetzt und das Ganze, wohl verschlossen, etwa 24 Stunden in der Kälte hingestellt. Es hatte sich Chlornatrium in reichlicher Menge ausgeschieden. Das Kölbchen wurde nun noch eine Zeit lang am Rückflusskühler erhitzt und alsdann filtrirt. Aus der klaren Lösung setzten sich kleine Kryställchen am Rande der Krystallisirschaale an, während am Boden schliesslich ein grau gefärbtes Oel zurückblieb. Dieses wurde beim Reiben mit dem Glasstabe zum grössten Theile fest. Die Substanz wurde auf einem Thonscherben abgepresst und so als ein trockenes Pulver erhalten, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, die Benzoylverbindung in feinen Blättchen lieferte.

0,1807 g Substanz lieferten bei 14° und 765 mm Druck 14 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 9,2 % N.

Berechnet:	Gefunden:
% N . . .	9,5 . . . . . 9,2.

Die Verbindung schmolz bei 185° und war leicht löslich in Alkohol.

1 Phenyl-2 Aethyl-3,6-ortho-Piperazon.



0,24 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und hierzu 2 g fein gepulvertes β-Succinylphenylhydrazid in der Kälte zugefügt. Zu der klaren Lösung wurde nun Jodäthyl im Ueberschuss zugesetzt. Allmählich schied sich das Jodnatrium aus. Nach 24 Stunden wurde der Kolben bis zum Kochen der Lösung erhitzt, alsdann von dem reichlich ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltrirt und die Lösung in eine Krystallisirschaale gegeben. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein dickes, röthlich gefärbtes Oel, welches beim Reiben mit dem Glasstabe und Wasser fest wurde. Die Masse wurde

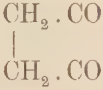
auf einen Thonscherben gebracht und stellte nach einiger Zeit ein schönes hellgelbes Pulver dar. Der Schmelzpunkt dieses Pulvers war 55°—60°. Die Verbindung wurde nun in Alkohol gelöst und kam aus dieser Lösung in schönen, wohl ausgebildeten Krystallen wieder heraus. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war 60°—61°.

0,1414 g Substanz lieferten bei 14° und 769 mm Druck 15,6 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 13,1 % Stickstoff.

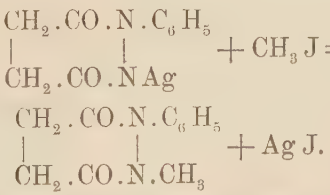
Berechnet:	Gefunden:
% N . . .	12,6 . . . . . 13,1.

Die Verbindung war schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und reducirte Fehling's Lösung in der Wärme.

1 Phenyl-2 Methyl-3,6 ortho-Piperazon.



Anstatt diese Verbindung, analog der Aethyl-Verbindung, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des β-Succinylphenylhydrazids darzustellen, wurde versucht, dieselbe aus dem Silbersalz der Verbindung durch Umsetzung mit Methyljodid zu erhalten, entsprechend folgender Gleichung:



1,2 g des Silbersalzes wurden in Alkohol gelöst und zu der klaren Lösung 1 g Jodmethyl gefügt. Sofort schied sich das gebildete Jodsilber in reichlicher Menge ab. Dasselbe wurde nach einigen Stunden abfiltrirt. Aus der Lösung schied sich die Methylverbindung als braunes Pulver ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, auf einem Thon-

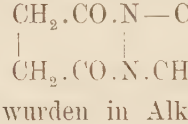
scherben abgepresst und in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung kam die Verbindung in kleinen Kryställchen heraus.

0,1032 g Substanz lieferten bei 12° und 761 mm Druck 12 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 13,8 %.

Berechnet:	Gefunden:
% N . . . 13,7	13,8.

Die Substanz schmilzt bei 160°, anscheinend unter Zersetzung. Dieselbe ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

1 Phenyl-2 Benzyl-3,6-ortho-Piperazon.



1,8 g Natrium wurden in Alkohol gelöst und hierzu 15 g β-Succinylphenylhydrazid gesetzt. Zu der klaren Lösung wurden alsdann 15 g Benzylchlorid zugegeben und der Kolben nach 24stündigem Stehen eben zum Kochen der Lösung erhitzt. Hierauf wurde von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat in eine Krystallisirschale gegeben. Aus der Lösung krystallisirte ein Körper in schönen Nadeln.

0,1129 g Substanz lieferten bei 12° und 766 mm Druck 9,5 cbm Stickstoff, entsprechend 10,07 % N.

0,1115 g Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2980 g Kohlensäure und 0,0601 g Wasser, entsprechend 72,7 % Kohlenstoff und 5,9 % Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
% C . . . 72,89	72,7
% H . . . 5,7	5,9
% N . . . 10,0	10,07.

Die Verbindung schmilzt glatt bei 159° und ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus welcher Lösung sie beim Erkalten wieder ausfällt; sie ist leicht löslich in Alkohol und reducirt Fehling's Lösung in der Wärme.

Aus der Mutterlauge, die bei der Darstellung des eben beschriebenen Phenylbenzylpiperazons erhalten wird, krystallisirt eine zweite Verbindung, die bei 79° schmilzt, gegen verdünnte Säuren und Alkalien in der Kälte indifferent ist und sich bei der Analyse als der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäureäthylester ergab.

$$\begin{array}{l} CH_2\,CO\,OC_2H_5 \\ | \\ CH_2.CO.N\,CH_2\,C_6H_5\,NH\,C_6H_5. \end{array}$$

0,1538 g Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3938 g Kohlensäure, entsprechend 69,5 % Kohlenstoff, und 0,1008 g Wasser, entprechend 7,2 % Wasserstoff.

0,1385 g Substanz lieferten bei 12° und 752 mm Druck 10,4 cbm Stickstoff, entsprechend 8,8 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
% C . . .	69,9	69,5
% H . . .	7,0	7,2
% N . . .	8,6	8,8.

Aus diesen beiden Benzylverbindungen wurde nun versucht, das noch nicht bekannte symmetrische Benzylphenylhydrazin $C_6H_5-NH-NH-CH_2.C_6H_5$ zu gewinnen, welches durch Verseifen der Benzylverbindung entstehen musste.

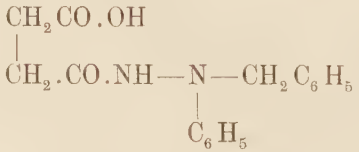
I.
$$\begin{array}{l} CH_2-CO\,N-C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CO\,N-CH_2\,C_6H_5 + 2\,H_2O = \end{array}$$
$$C_6H_5-NH-NH-CH_2-C_6H_5 + \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH. \end{array}$$

II.
$$\begin{array}{l} CH_2\,CO-OC_2H_5 \\ | \\ CH_2-CO-N-C_7H_7 + HOH = \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad NH\,C_6H_5 \end{array}$$
$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + C_6H_5\,NH-NH-C_7H_7.$$

3 g der bei 159° schmelzenden Benzylverbindung wurden in einem Kölbchen mit concentrirter Salzsäure übergossen und eine Zeit lang gekocht. Hierbei löste sich die Benzylverbindung zum grössten Theile auf, während einige Tropfen eines rothgefärbten Oeles ungelöst blieben; dieselben wurden indessen bald fest. Beim Abkühlen des Kölbchens schied sich an den Wänden ein öliger Körper ab. Die Flüssigkeit wurde vorsichtig abgegossen und das Zurückbleibende in Aether gelöst. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein roth gefärbtes Oel zurück, welches zum grössten Theil erstarrte. Dasselbe löste sich in kalter concentrirter Salzsäure und fiel durch Wasserzusatz wieder aus. Durch Reiben mit Aether wurde ein weisser Körper aus dem Oel erhalten, welcher abfiltrirt und in einem evacuirten Exsiccator getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt dieses Körpers war 136°.

0,1136 g Substanz lieferten bei 13° und 766 mm Druck 9,7 cbm Stickstoff, entsprechend 10,1 % N.

Leider war die Ausbeute eine so geringe, dass keine Kohlenwasserstoffbestimmung mehr ausgeführt werden konnte. Indessen ist es sehr wahrscheinlich, dass die betreffende Verbindung identisch ist mit einem Körper, welcher aus der bei 79° schmelzenden Verbindung durch Verseifen mit Alkali erhalten wurde, und welcher die Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure:



darstellte.

Es schmilzt dieser Körper zwar 6° höher als der so erhaltene, wahrscheinlich noch nicht völlig reine, zeigt aber sonst alle Eigenschaften, wie jener, und es ist daher die Identität beider Körper sehr wahrscheinlich.

Verseifung der bei 79° schmelzenden Benzylverbindung mit Alkali.

1 g der bei 79° schmelzenden Benzylverbindung wurde in einem Kölbchen mit 0,2 g in Alkohol gelösten Kalis übergossen und am Rückflusskühler etwa 5 Minuten erhitzt. Die Lösung wurde mit viel Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung in eine Krystallisirschale gegeben. Beim Verdunsten des Aethers blieb indessen nichts zurück.

Die wässerige Lösung wurde zur Hälfte eingedampft und dann mit Salzsäure versetzt. Hierdurch fiel ein weisser Körper, welcher sich in Kalilauge beim Erhitzen leicht löste und durch Zusatz von Salzsäure wieder ausfiel. Derselbe reducirte Fehling's Lösung beim Erwärmen sehr energisch. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung war 142°. Aus Alkohol krystallisirte dieselbe in schönen strahlenförmig angeordneten Nadeln.

0,1214 g Substanz lieferten bei 11° und 756 mm Druck 10 cbm Stickstoff, entsprechend 9,7 % N.

0,1115 g Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2785 g Kohlensäure, entsprechend 68,1 % C, und 0,0636 g Wasser, entsprechend 6,34 % Wasserstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
% C	68,4	68,1
% H	6,04	6,34
% N	9,4	9,7.

Diese Zahlen stimmen auf eine zur Hälfte verseifte Benzylverbindung, die Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ CH_2.CO.NH-N(C_6H_5)-CH_2C_6H_5. \end{array}$$

Da die Verseifung der Benzylverbindung mit Alkali nicht vollständig gelang, so wurde dieselbe mit concentrirter Salzsäure vorgenommen.

Verseifung der bei 79° schmelzenden Benzylverbindung mit concentrirter Salzsäure.

1 g der bei 79° schmelzenden Benzylverbindung wurde mit concentrirter Salzsäure eine Zeit lang gekocht. Die Verbindung löste sich hierbei bis auf einige ölige und röthlich gefärbte Tropfen. Die Lösung trübte sich beim Erkalten, ohne dass sich jedoch ein fester Körper abschied. Es wurde nun die Flüssigkeit eine Zeit lang am Rückflusskühler erhitzt. Beim Abkühlen schied sich ein fester Körper in röthlich gefärbten Blättchen ab. Diese wurden in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, aus welcher Lösung der Körper in schönen Blättchen herauskam. Der Schmelzpunkt dieser Blättchen war 167°—170°.

0,1385 g Substanz lieferten 0,0831 g Chlorsilber, entsprechend 14,8 % Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
% Cl . . . 15,1	. . . . . 14,8.

Diese Zahlen stimmen auf das salzsaure Salz des Benzylphenylhydrazins, und da das unsymmetrische salzsaure Benzylphenylhydrazin eine Substanz ist, welche aus salzsäurehaltigem Wasser stets in feinen Nadeln krystallisirt, ist wahrscheinlich die vorliegende Verbindung das symmetrische salzsaure Benzylphenylhydrazin.

Es ist oben erwähnt, dass beim Kochen der Benzylverbindung mit Salzsäure einige Tropfen einer öligen Substanz zurückblieben. Diese Tropfen gingen bei weiterer Behandlung mit concentrirter Salzsäure ebenfalls in Lösung, was an einer Probe constatirt wurde. Der Rest dieser öligen Substanz, welcher in der Kälte zu einem festen Körper erstarrte, löste sich leicht in Alkali und wurde aus dieser Lösung durch Salzsäure als weisser Niederschlag gefällt. Die salzsäurehaltige Flüssigkeit wurde mit dem Niederschlag in einen Scheidetrichter gegeben und mit Aether ausgeschüttelt. Der Niederschlag ging in den Aether. Der Aether wurde abdestillirt; es hinterblieb

ein fester Körper, welcher den Schmelzpunkt 139° zeigte. Dieser Körper konnte seiner geringen Menge wegen nicht umkrystallisirt werden. Da er jedoch alle Eigenschaften zeigte, wie die durch Verseifen der bei 79° schmelzenden Benzylverbindung mit Alkali erhaltene Säure, ferner auch die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen um nur 3° auseinander liegen, so ist die Identität dieser beiden Körper sehr wahrscheinlich.

Es wird demnach die Benzylverbindung durch concentrirte Salzsäure in der Art verseift, dass zunächst die Verseifung nur zur Hälfte stattfindet, also die Säure gebildet wird und erst durch weiteres Kochen mit Salzsäure die Verbindung vollständig verseift wird, und als Endproduct das salzsaure Salz des symmetrischen Benzylphenylhydrazins erhalten wird, entsprechend folgenden Gleichungen:

I. $$\begin{array}{l} CH_2.CO.N.C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ CH_2.CO.N.CH_2.C_6H_5 \end{array} + H_2O =$$

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ | \\ CH_2.CO\,N.CH_2.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad NH.C_6H_5. \end{array}$$

II. $$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2CO.N.CH_2.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad NH.C_6H_5 \end{array} + H_2O + HCl =$$

$$C_6H_5.CH_2.NH.NH.C_6H_5\,HCl + C_2H_4(COOH)_2.$$

Zur sicheren Unterscheidung der symmetrischen und unsymmetrischen secundären Hydrazine eignet sich besonders ihr Verhalten zu Quecksilberoxyd, indem jene hierdurch zu Azoverbindungen, diese zu Tetrazonen oxydirt werden. Ich führte dementsprechend folgende Versuche aus.

3 g der bei 79° schmelzenden Benzylverbindung wurden in einem Kolben mit concentrirter Salzsäure so lange erhitzt, bis eine Trübung eintrat, und hierauf abgekühlt, wobei das salzsaure Benzylphenylhydrazin ausfiel. Dasselbe wurde durch Zusatz von Wasser und Erhitzen bis zum Kochen gelöst, abgekühlt und mit Alkali versetzt. Hierbei schied sich ein weisser Körper aus, welcher sich beim Schütteln mit Aether leicht und vollständig in diesem löste. Die ätherische Lösung wurde abdestillirt und das zurückbleibende rothe Oel mit Aether und frisch gefälltem Quecksilberoxyd versetzt. Das Quecksilberoxyd schwärzte sich sofort. Nach längerem Stehen wurde neues Quecksilberoxyd hinzugegeben, und als dieses nicht mehr angegriffen wurde, von dem Quecksilberoxyd abfiltrirt, der Aether abdestillirt und das hinterbleibende rothe Oel mit Hülfe von wenig Aether in eine Krystallisirschaale gebracht. Aus dieser Lösung schied sich nach und nach ein krystallinisches Pulver aus, welches sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser war, schwer löslich in Aether und leicht löslich in Chloroform. Das aus Alkohol umkrystallisirte Pulver zeigte den Schmelzpunkt 200—201°.

0,0419 g Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 19° und 761 mm Druck 5 cbm Stickstoff, entsprechend 13,7 % N.

Aus der ätherischen Lösung des rothen Oeles schied sich, namentlich beim Eindampfen mit Alkohol, immer noch von der bei 200°—201° schmelzenden Verbindung aus. Es wurde nun versucht, das Oel mit Wasserdämpfen zu destilliren. Das Oel ging mit den Wasserdämpfen, schwach gelblich gefärbt, über. Aus diesem reinen Oel wurde abermals, nachdem es mit Aether ausgeschüttelt, durch Behandeln mit Alkohol jener weisse, bei 200°—201° schmelzende Körper erhalten.

Das analysirte salzsaure Salz des Benzylphenylhydrazins war aller Wahrscheinlichkeit nach das salzsaure Salz der symmetrischen Verbindung. In diesem Falle

würde durch Oxydation mit Quecksilberoxyd eine Azoverbindung entstanden sein, während, wenn das unsymmetrische Hydrazin vorlag, ein Tetrazon gebildet sein müsste, entsprechend folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5-NH-NH-CH_2C_6H_5+C= \\ C_6H_5-N=N-CH_2C_6H_5+H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5-\underset{\substack{|\\ C_6H_5CH_2}}{N}-NH_2 & H_2N-\underset{\substack{|\\ CH_2C_6H_5}}{N}-C_6H_5 & +O_2 \; = \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5-\underset{\substack{|\\ C_6H_5-CH_2}}{N}-N=N-\underset{\substack{|\\ CH-C_6H_5}}{N}-C_6H_5 \end{array} + 2\,H_2O.$$

Diese beiden Verbindungen haben gleichen Stickstoffgehalt: 14,2%, also wenig mehr, als der analysirte, bei 200°—201° schmelzende Körper, welcher 13,7 % hatte. Es kann diese Differenz von 0,5 % bei der geringen Menge der zur Analyse angewandten Substanz von 0,0419 sehr gut im Analysenfehler liegen. Das ganze Verhalten des mit Wasserdampf flüchtigen Körpers deutet auf einen Azokörper hin. Es war alsdann das Oel, welches beim Verseifen erhalten wurde, das symmetrische Benzylphenylhydrazin und der feste, bei 200°—201° schmelzende Körper wahrscheinlich eine polymerisirte Azoverbindung.